

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3632869 A1**

②1 Aktenzeichen: P 36 32 869.3
②2 Anmeldetag: 26. 9. 86
④3 Offenlegungstag: 31. 3. 88

⑤1 Int. Cl. 4:
C08 G 77/42

C 08 L 83/10
// C08G 77/42,63/68,
63/62,18/83

Behördeneigentum

DE 3632869 A1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Reiners, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen,
DE; Sülting, Carlhans, Dipl.-Chem. Dr., 5068
Odenthal, DE; Podszun, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr.,
5000 Köln, DE

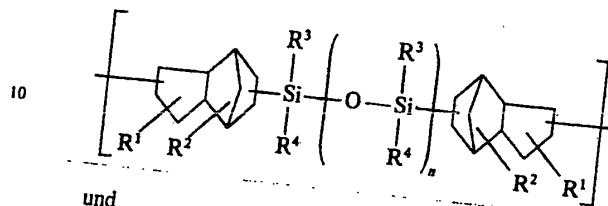
⑤4 Polysiloxane

Die neuen Polysiloxane können durch Umsetzung von Tri-
cyclodecangruppen enthaltenden Siloxanen mit Kohlensäu-
rederivaten, Dicarbonsäurederivaten oder Diisocyanaten
hergestellt werden.

DE 3632869 A1

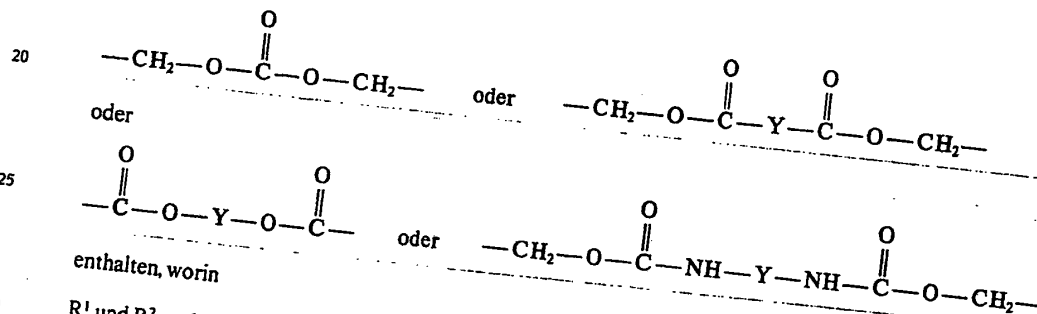
1. Copolymere, dadurch gekennzeichnet sind, daß sie bivalente Struktureinheiten

A der Formel



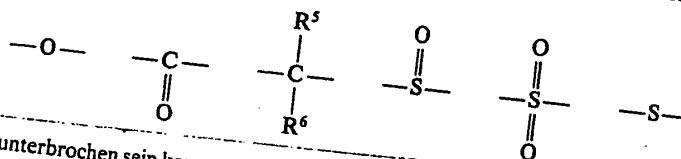
(I)

B der Formel



enthalten, worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,
 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Niederalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl-alkyl oder gegebenenfalls substituirtes Aryl oder Aralkyl bedeutet,
 n eine Zahl von 0 bis 50 bedeutet und
 Y für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch die Gruppen



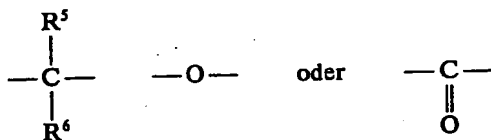
unterbrochen sein kann, wobei

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl stehen,
 oder

für einen zweiwertigen Rest steht, der sich von einem Prepolymer aus der Gruppe der Polyester, Polyester, Polyurethane ableitet.

2. Copolymere nach Anspruch 1, worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,
 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Niederalkyl, Cycloalkyl, (C_5 bis C_7), Cycloalkyl-alkyl (C_6 bis C_{13}) oder gegebenenfalls substituirtes Aryl (C_6 bis C_{12}) oder Aralkyl (C_7 bis C_{18}) bedeutet,
 n eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet, und
 Y für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, der durch die Gruppen



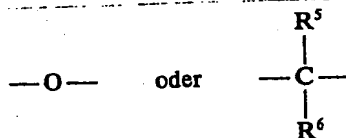
unterbrochen sein kann, wobei

R^5 und R^6 für Wasserstoff oder Methyl stehen,

oder für einen Rest steht, der sich von einem Polyether, Polyester oder Polyurethan-Prepolymer ableitet, das ein mittleres Molgewicht von etwa 200 bis zu etwa 15 000 besitzt,

3. Copolymere nach den Ansprüchen 1 und 2, worin

- R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylethyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl bedeuten,
 n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten, und
 Y für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenwasserstoffatomen, einen aromatischen, cycloaliphatischen Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, der durch die Gruppen



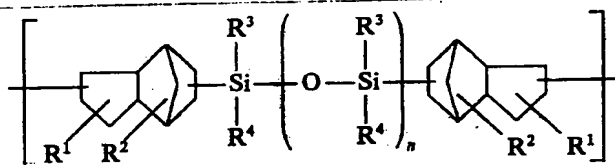
unterbrochen sein kann, wobei

R^5 und R^6 für Wasserstoff oder Methyl stehen.

4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Strukturelemente (A) zu den in (B) enthaltenen Gruppen Y 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 beträgt.

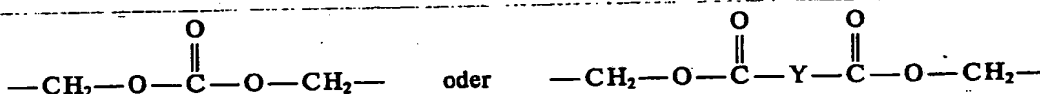
5. Verfahren zur Herstellung der Copolymere nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet sind, daß sie bivalente Struktureinheiten

A der Formel

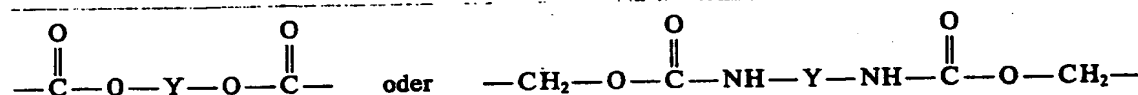


und

B der Formel



oder

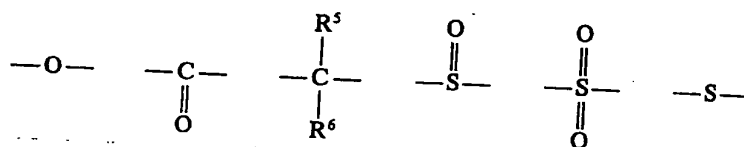


enthalten, worin

- R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,
 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Niederalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl-alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aralkyl bedeutet,
 n eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet und

Y

für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch die Gruppen

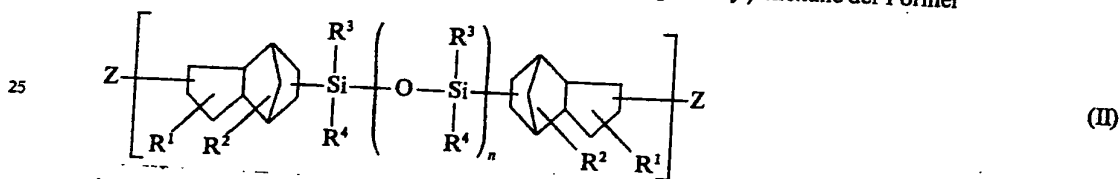


unterbrochen sein kann, wobei

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl stehen, oder

für einen zweiwertigen Rest steht, der sich von einem Prepolymer aus der Gruppe der Polyether, Polyester, Polyurethane ableitet,

dadurch gekennzeichnet, daß man Poly(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decanyl)-siloxane der Formel

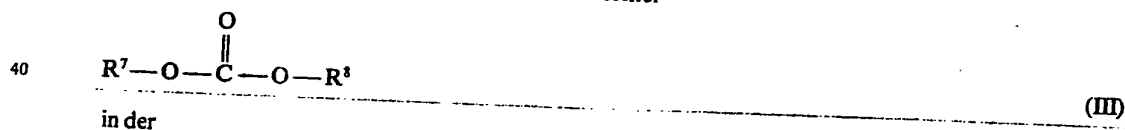


in der

Z für $\text{---CH}_2\text{---OH}$ oder ---COOH steht und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und n die oben genannte Bedeutung haben,

im Fall, daß Z $\text{---CH}_2\text{---OH}$ bedeutet,

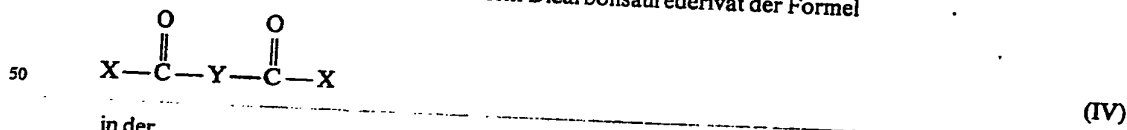
mit Phosgen oder einem Kohlensäurederivat der Formel



in der

R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und Niederalkyl oder Aryl bedeuten,

zum Polycarbonat umgesetzt, oder mit einem Dicarbonsäurederivat der Formel



in der

X Hydroxy, Halogen oder Niederalkoxy bedeutet und Y die oben genannte Bedeutung hat,

oder einem entsprechenden Anhydrid, zum Polyester umgesetzt, oder mit einem Diisocyanat der Formel



in der

Y die obengenannte Bedeutung hat,

zum Polyurethan umgesetzt,

und im Fall, daß Z ---COOH bedeutet,

mit einem Diol der Formel



(VI)

in der

Y die obengenannte Bedeutung hat,

zum Polyester umsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung der Polycarbonate im Temperaturbereich von 100 bis 280°C durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung der Polyester durch azeotrope Distillation im Temperaturbereich von 80 bis 130°C durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung der Polyurethane im Temperaturbereich von 20 bis 150°C durchführt.

Beschreibung

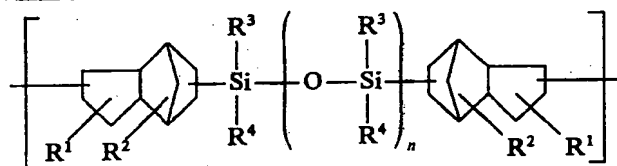
Die Erfindung betrifft neue Polysiloxane und ihre Herstellung.

Aus der US 31 89 662 sind Copolymerisate aus Polycarbonat- und Organopolysiloxanblöcken bekannt. Siloxan-Polyester-Copolymer-Zusammensetzungen werden in der EP-A 01 27 934 beschrieben.

In der DE-A 33 41 700 werden vulkanisierbares Silicon-Polyimid-Copolymere mit endständigen Silanol- oder Siliziumhydridresten beschrieben.

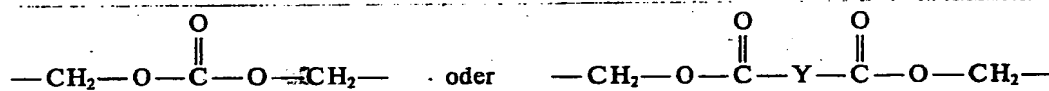
Es wurden neue Copolymere gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, das sie bivalente Struktureinheiten

A der Formel

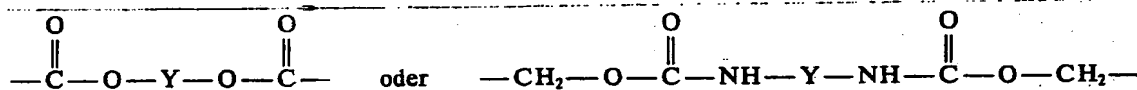


und

B der Formel

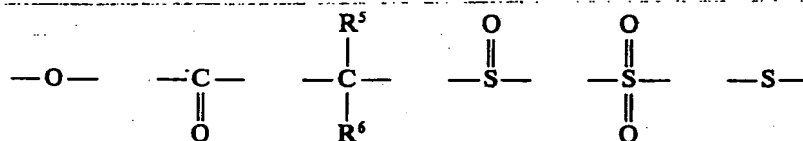


oder



enthalten, worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,
 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Niederalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl-alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aralkyl bedeutet,
 n eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet und
 Y für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch die Gruppen



unterbrochen sein kann, wobei

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl stehen.

oder

für einen zweiwertigen Rest steht, der sich von einem Prepolymer aus der Gruppe der Polyether, Polyester, Polyurethane ableitet.

Die erfindungsgemäßen neuen Polymere bestehen aus den Strukturelementen A und B. Sie enthalten lediglich noch in an sich bekannter Weise die von den Polymerisationsverfahren abhängigen Endgruppen. Als Endgruppen seien beispielsweise Hydroxy-, Isocyanat-, Carboxy-, Aryloxy-carbonyloxy- oder Niederalkyloxy-carbonyloxy-Gruppen genannt.

Die neuen Verbindungen weisen eine hohe chemische und thermische Stabilität auf. Insbesondere zeigen sie eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben die Substituenten im allgemeinen die folgende Bedeutung:

Niederalkyl kann für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen stehen. Beispielsweise seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-Propyl, n-Butyl, Iso-Butyl, n-Pentyl, Iso-Pentyl, n-Hexyl und Iso-Hexyl genannt. Bevorzugte Niederalkylreste sind Methyl und Ethyl.

Halogen kann Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor, bedeuten.

Cycloalkyl kann für einen cyclischen, bevorzugt monocyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen stehen. Beispielsweise seien Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl genannt. Bevorzugt sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

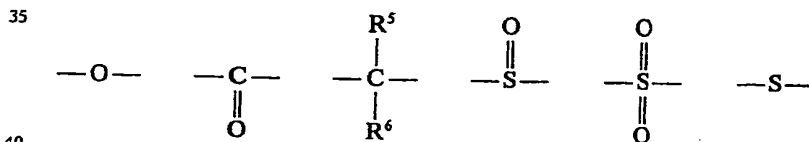
Cycloalkyl-alkyl kann für einen Rest mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen stehen, wobei ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (C_1-C_6) durch ein Cycloalkylrest (C_5-C_7) substituiert sein kann. Beispielsweise seien Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexyl-1-ethyl, Cycloheptylmethyl und 2-Cycloheptyl-1-ethyl genannt. Bevorzugt sind Cyclohexylmethyl und 2-Cyclohexyl-1-ethyl.

Aryl kann für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen. Beispielsweise seien Phenyl, Naphthyl und Biphenyl genannt. Bevorzugt ist Phenyl.

Aralkyl kann für einen Rest mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen, wobei ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (C_1-C_6) durch einen aromatischen Rest (C_6-C_{12}) substituiert sein kann. Beispielsweise seien Benzyl, Phenyl-Ethyl und Phenyl-Propyl genannt. Bevorzugt ist Benzyl.

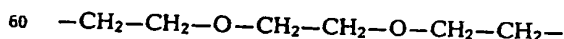
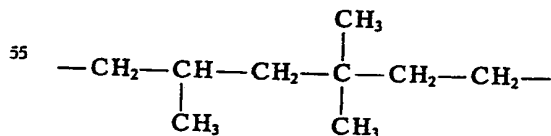
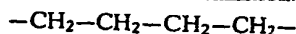
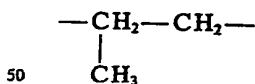
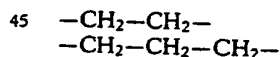
Die Aryl- und Aralkylreste können gegebenenfalls substituiert sein. Als Substituenten seien beispielsweise Niederalkyl (C_1 bis etwa C_6), Aryl (C_6 bis C_{12}) und Halogen, bevorzugt Fluor und Chlor, genannt.

Y steht im allgemeinen für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 15, bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 6 bis 26, bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatomen der durch die Gruppen

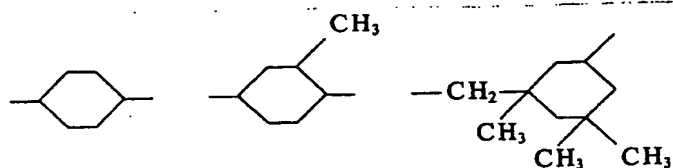


unterbrochen sein kann, wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl stehen.

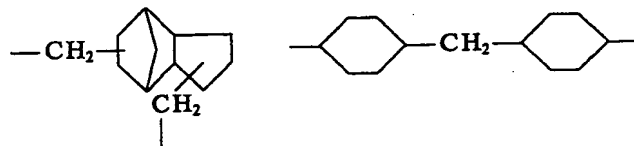
Als aliphatische Reste Y seien beispielsweise genannt:



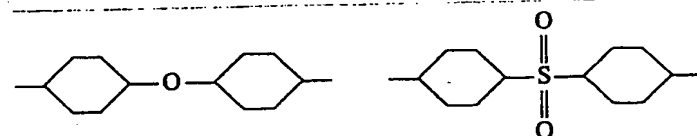
Als cycloaliphatische Reste Y seien beispielsweise genannt:



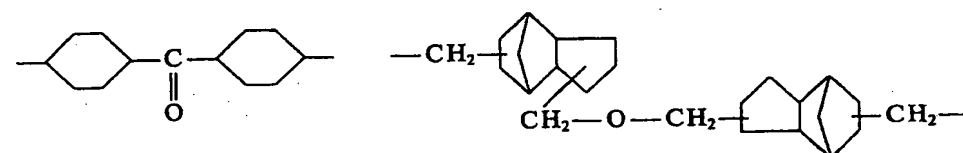
5



10

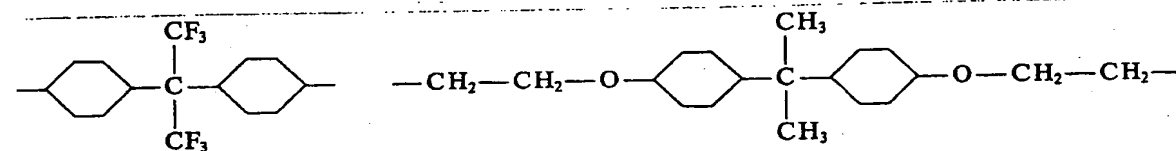


15



20

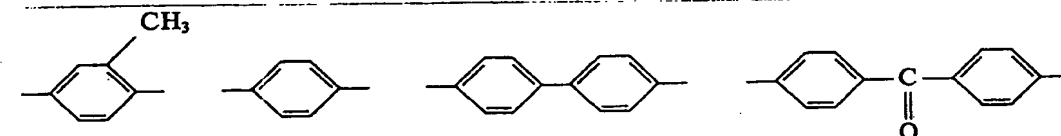
25



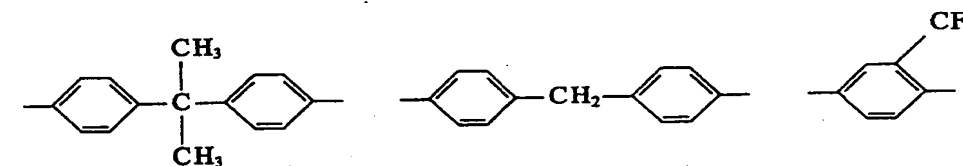
30

Als aromatische Reste Y seien beispielsweise genannt:

35



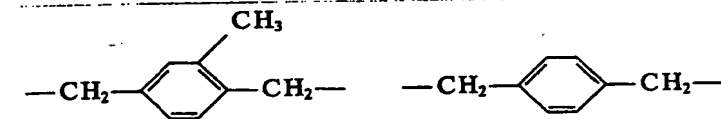
40



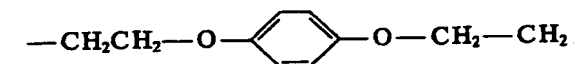
45

Als araliphatische Reste Y seien beispielsweise genannt:

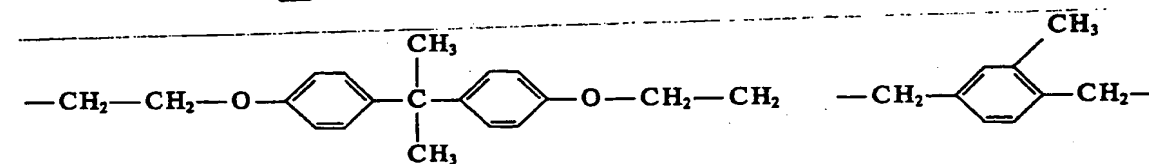
50



55



60



65

Y kann auch für einen zweiwertigen Rest stehen, der sich von einem Prepolymer aus der Gruppe der

Polyether, Polyester oder Polyurethane ableitet, wobei das Prepolymer ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 200 bis etwa 15 000 hat.

Es seien beispielsweise folgende Polyether genannt:

- α,ω -Dihydroxy-poly(oxyethylen)
- α,ω -Dihydroxy-poly(oxypropen)
- α,ω -Dihydroxy-poly(tetrahydrofuran).

Es seien beispielsweise folgende Polyester genannt:

- Polyester mit 2 Hydroxyl-Endgruppen oder
- Polyester mit 2 Carboxyl-Endgruppen.

Polyester dieses Typs sind beispielsweise solche, die sich durch Polykondensation von Diolen mit einem Überschuß an Dicarbonsäuren oder durch Polykondensation von Dicarbonsäuren mit einem Überschuß an Diolen herstellen lassen. Geeignete Diole sind z. B.: Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Dihydroxybutan, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-dimethanol, Cyclohexandimethanol, Dihydroxycyclohexan, Hydrochinon und Bisphenol A usw.

Dicarbonsäure sind beispielsweise: Adipinsäure, Phthalsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Terephthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure usw.

Als Polyurethan-Prepolymere beispielsweise seien genannt:

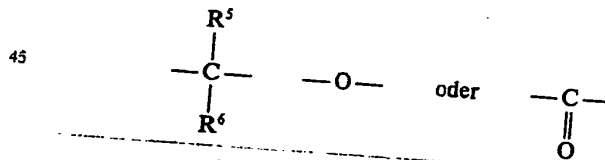
- Polyurethane mit 2 Hydroxyl-Endgruppen und
- Polyurethane mit 2 Isocyanat-Endgruppen.

Polyurethane dieses Typs entstehen durch Polyaddition eines Überschusses von Diolen an Diisocyanate bzw. durch Polyaddition eines Überschusses von Diisocyanaten an Diole.

Bevorzugte Diole sind die bei den Polyestern beschriebenen Diole und Polyether mit Hydroxylendgruppen. Geeignete Diisocyanate sind beispielsweise: Hexamethyldiisocyanat, Trimethylhexamethyldiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Diisocyanatomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, Diisocyanatomethylcyclohexan, 1-Isocyanatomethyl-4-methyl-4-isocyanatocyclohexan, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat usw.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Copolymere bevorzugt, worin

- R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,
- R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Niederalkyl, Cycloalkyl (C_5 bis C_7), Cycloalkyl-alkyl (C_6 bis C_{13}) oder gegebenenfalls substituiertes Aryl (C_6 bis C_{12}) oder Aralkyl (C_7 bis C_{18}) bedeutet,
- n eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet, und
- Y für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen aromatischen oder araliphatischen Rest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, der durch die Gruppen



unterbrochen sein kann, wobei

R^5 und R^6 für Wasserstoff oder Methyl stehen,

oder für einen Rest steht, der sich von einem Polyether, Polyester oder Polyurethan-Prepolymer ableitet, das ein Molgewicht im Bereich von etwa 200 bis etwa 15 000 besitzt.

Insbesondere bevorzugt werden Copolymere, worin

- R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
- R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylethyl, Phenyl, Tolyol oder Benzyl bedeuten,
- n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet, und
- Y für einen niedermolekularen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, der durch die Gruppen



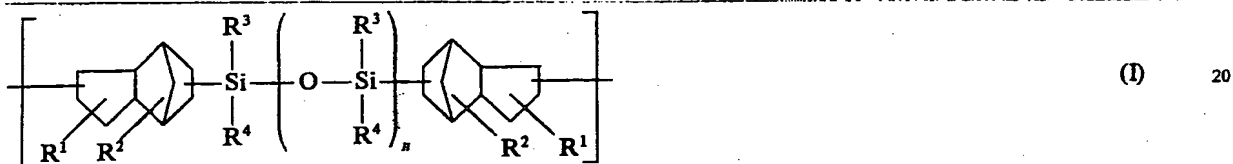
unterbrochen sein kann, wobei

R⁵ und R⁶ für Wasserstoff oder Methyl stehen.

Das Molverhältnis der Strukturelemente (A) zu den in (B) enthaltenen Gruppen Y beträgt 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,1 : 1.

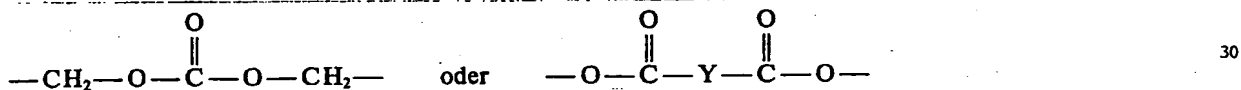
Die erfindungsgemäßen Copolymeren haben im allgemeinen eine mittlere Molmasse im Bereich von etwa 1000 bis etwa 100 000, bevorzugt im Bereich von 5000 bis 50 000.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren mit den bivalenten Struktureinheiten A der Formel

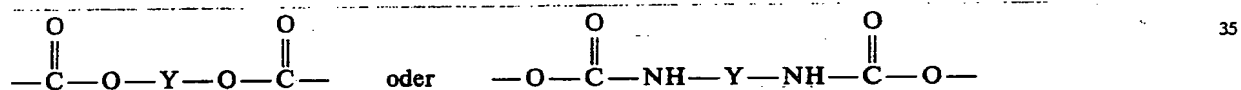


und

B der Formel

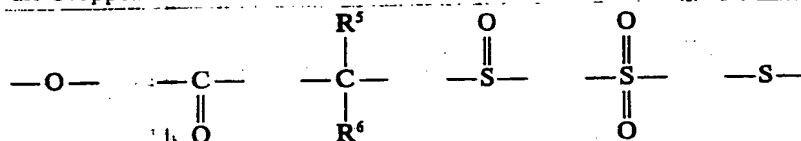


oder



enthalten, worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,
 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Niederalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl-alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aralkyl bedeutet,
 n eine ganze Zahl von 0 bis 50 bedeutet und
 Y für einen niedermolekularen, zweiwertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen Rest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch die Gruppen



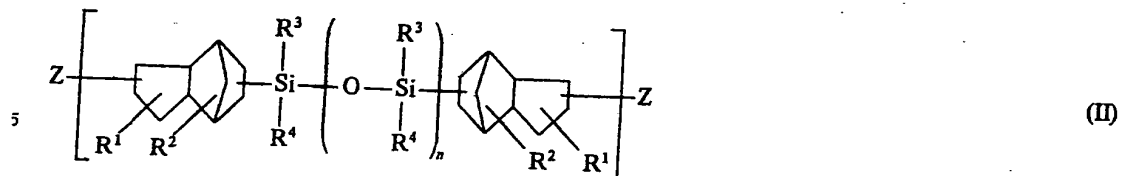
unterbrochen sein kann, wobei

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl stehen,

oder

für einen zweiwertigen Rest steht, der sich von einem Prepolymer aus der Gruppe der Polyether, Polyester, Polyurethane ableitet,

gefunden, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man Poly(tricyclo-[5.2.1.0²⁶]-decanyl)-siloxane der Formel

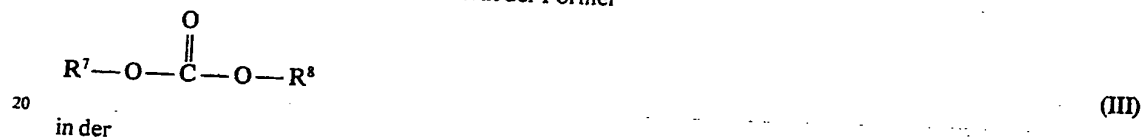


in der

- 10 Z für $-\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ steht und
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und n die obengenannte Bedeutung haben,

im Fall, daß Z $-\text{CH}_2-\text{OH}$ bedeutet,

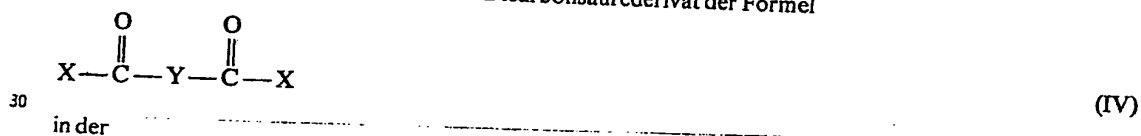
- 15 mit Phosgen oder einem Kohlensäurederivat der Formel



in der

R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und Niederalkyl oder Aryl bedeuten,

- 25 zum Polycarbonat umgesetzt, oder mit einem Dicarbonsäurederivat der Formel



in der

X Hydroxy, Halogen oder Niederalkoxy bedeutet und
 Y die obengenannte Bedeutung hat,

- 35 oder einem entsprechenden Anhydrid, zum Polyester umgesetzt,
 oder mit einem Diisocyanat der Formel



in der

Y die obengenannte Bedeutung hat,

- 45 zum Polyurethan umgesetzt,
 und im Fall, daß Z $-\text{COOH}$ bedeutet,

mit einem Diol der Formel

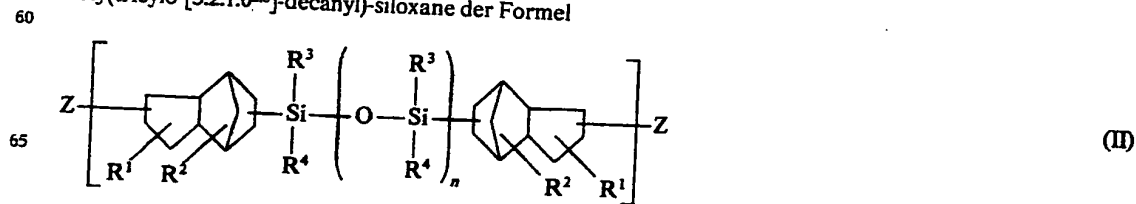


in der

- 55 Y die obengenannte Bedeutung hat,

zum Polyester umgesetzt,

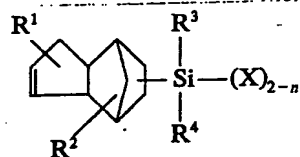
Poly(tricyclo-[5.2.1.0²⁶]-decanyl)-siloxane der Formel



in der

R^1, R^2, R^3, R^4, n und Z die obengenannte Bedeutung haben,

können hergestellt werden, indem man ein Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl-silan der Formel



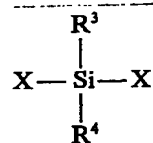
(VII)

in der

R^1, R^2, R^3, R^4 und n die obengenannte Bedeutung haben und

X für einen hydrolysierbaren Rest steht,

in Gegenwart von Wasser und eines Kondensationskatalysators homokondensiert oder mit einem Diorgano-Silan der Formel



(VIII)

cokondensiert, wobei

R^3, R^4 und X die obengenannte Bedeutung haben,

wobei im Falle der Cokondensation n Mol des Silans (VIII), bezogen auf 2 Mol Silan der Formel (VII) eingesetzt werden,

wobei n die obengenannte Bedeutung hat,

und dann das erhaltene Poly(tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-siloxan in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 1 : 1 umsetzt, und das erhaltene Formyl-Derivat in einer weiteren Stufe zum entsprechenden Alkohol ($Z = CH_2OH$) reduziert, oder das erhaltene Poly(tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-siloxan in Gegenwart eines Hydrocarboxy-alkylierungs-Katalysators mit Kohlenmonoxid und einem Alkohol der Formel

R^9-OH

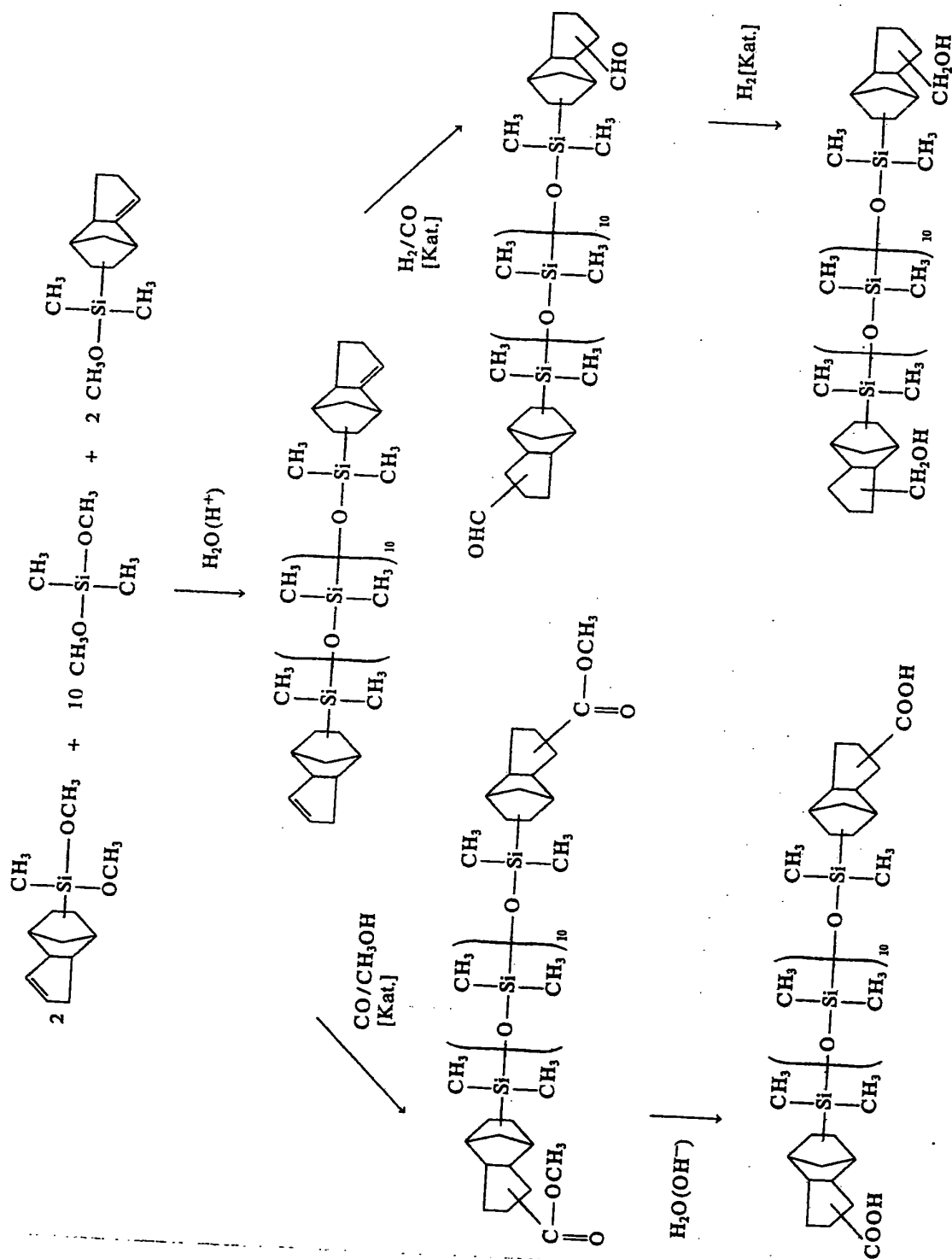
(IX)

in der

R^9 für einen Niederalkylrest steht,

zum entsprechenden Ester ($Z = -COOR^9$) umsetzt, und den Ester in einer folgenden Stufe zur entsprechenden Säure ($Z = -COOH$) hydrolysiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch das folgende Reaktionsschema erläutert werden:



Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl-silane (VII) sind an sich bekannt (Chem. Abstr. 94, 15799 und 85, 143 184, 77, 88573). Die Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl-silane enthalten einen hydrolysierbaren Rest, der bei der Kondensation abgespalten wird. Als hydrolysierbare Reste seien beispielsweise Halogene (Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Chlor), Alkoxy (C₁ bis C₆, bevorzugt Methoxy, Ethoxy), Acyloxy, Dialkylamino (Alkyl bevorzugt Methyl und Ethyl), genannt.

Die Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl-silane können beispielsweise durch Umsetzung von 3(4), 8-Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivaten mit entsprechenden Hydrogensilanen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren, z. B. H₂PtCl₆, hergestellt werden.

Diorgano-Silane (VIII) sind handelsüblich. Beispielsweise seien die folgenden Diorganosilane genannt:

Dimethyldichlorsilan, Dimethoxydimethylsilan, Ethylmethyldichlorsilan, Methylphenyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, (2-Cyclohexylethyl-1-yl)-ethyldichlorsilan, Dibutyl-dimethoxysilan, Di-n-propyldichlorsilan.

Kondensationskatalysatoren (W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone Verlag Chemie (1986)) für die Homo-(co-)kondensation sind beispielsweise Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkali-Metallsalze, Alkali- und Erdalkalimetall-hydroxide, -carbonate und -oxide, Trifluoressigsäure, Perfluorbutansulfonsäure und Essigsäure.

Die Homo/Co-Kondensation wird im allgemeinen bei Normaldruck und bei Temperaturen von -20 bis +80°C mit einem Überschuß Wasser in Gegenwart des Kondensationskatalysators, der z. B. bei Halogensilanen während der Hydrolyse in situ gebildet wird, durchgeführt. Die Homo/Co-Kondensation kann auch in Gegenwart von Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar oder nicht mischbar sind, durchgeführt werden. Beispielsweise seien folgende Lösungsmittel genannt: Toluol, Dichlormethan, Chloroform, Diethylether, Tetrahydrofuran, Methylcyclohexan, Aceton, Hexan, Ethanol, Isopropanol, Methanol, Essigsäureethylester usw.

Nach der Co-Kondensation wird die wäßrige Phase abgetrennt und das Reaktionsgemisch mit sauren oder basischen Katalysatoren der obengenannten Art, vorzugsweise Perfluorbutansulfonsäure, in einem inerten Lösungsmittel equilibriert.

Die weitere Umsetzung der Poly-(tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-Verbindungen zu den Formyl-Derivaten wird im allgemeinen in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff durchgeführt. Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden in der Regel im Verhältnis von etwa 1 zu 1 eingesetzt.

Als Hydroformylierungskatalysatoren werden (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 3, S. 180 ff. (1983)) im allgemeinen Rhodiumkatalysatoren verwandt. Bevorzugt wird beispielsweise der sogenannte Wilkinson-Komplex oder das Bis-(dicarbonylchlororhodium). Insbesondere bevorzugt wird ein heterogener Katalysator, der beispielsweise 5% Rhodium auf Aluminiumoxid enthält.

Im allgemeinen setzt man 10⁻³ bis 10⁻⁷ Mol, bevorzugt 10⁻³ bis 10⁻⁵ Mol Rhodium, bezogen auf ein Mol Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl-Gruppen, ein.

Die Hydroformylierung wird im allgemeinen im Druckbereich von 30 bis 250 bar Kohlenmonoxid/Wasserstoff und im Temperaturbereich von 50 bis 180°C, bevorzugt 70 bis 150°C durchgeführt.

Die Hydroformylierung kann bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel seien beispielsweise Methylcyclohexan, Toluol und Xylol genannt.

Die erhaltene erfindungsgemäße Formylverbindung kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung über ein Adsorbens, isoliert werden.

Die Hydrierung der Formylverbindungen zu den entsprechenden Hydroxymethylverbindungen (Z = CH₂OH) wird in Gegenwart eines Hydrierungs-Katalysators bei einem Wasserstoffdruck von 5 bis 250 bar, vorzugsweise von 50 bis 200 bar und im Temperaturbereich von 20 bis 180°C, bevorzugt von 60—150°C in inerten Lösungsmitteln, z. B. gesättigten Kohlenwasserstoffen oder aliphatischen Alkoholen, durchgeführt. Als gesättigte Kohlenwasserstoffe seien beispielsweise genannt: Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, Methylcyclohexan. Geeignete Alkohole sind niedere Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol. Aliphatische Alkohole sind als Lösungsmittel bevorzugt.

Der Hydrierungskatalysator ist beispielsweise ein Übergangsmetall, das in Form seiner Salze, Komplexe oder in Form eines Trägerkatalysators eingesetzt wird. Beispielsweise seien folgende Hydrierungskatalysatoren genannt: Tris(triphenylphosphin)chloro-rhodium, Raney-Nickel, Bis(dicarbonylchlororhodium), 5% Rhodium auf Aluminiumoxid.

Gegebenenfalls können Aktivatoren zur Beschleunigung der Hydrierung zugesetzt werden. Geeignete Aktivatoren sind beispielsweise: Natriumhydroxid, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Pyridin, Hexachlorplätinsäure. Der Katalysator wird in einer Menge von 1 bis 10⁻⁶ Mol, bevorzugt 10⁻¹ bis 10⁻⁴ Mol Metall, bezogen auf 1 Mol Formylgruppen, eingesetzt. Der Aktivator wird in einer Menge von 10⁻¹ bis 10⁻⁶ Mol, bezogen auf 1 Mol Metall, eingesetzt.

Die Hydrierung wird IR-spektroskopisch verfolgt und solange fortgesetzt, bis eine quantitative Reduktion aller Formylgruppen erreicht ist.

Das entstandene Poly(Hydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)siloxan wird nach beendeter Hydrierung durch Filtration und/oder unter Anwendung von Adsorbentien wie Celite®, Silicagel oder Aluminiumoxid von Katalysator und Verunreinigungen befreit und durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Man erhält die Siloxanderivate als farblose hochviskose bis wachsartige Substanzen.

Die Umsetzung der Poly(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-Verbindungen zu den erfindungsgemäßen Estern (Z = COOR⁹) wird im allgemeinen mit Kohlenmonoxid und einem Alkohol der Formel



(IX)

in der

R⁹ für einen Niederalkylrest steht,

5 in Gegenwart eines Hydrocarboxy-Alkylierungskatalysators durchgeführt.

Hydrocarboxy-Alkylierungskatalysatoren sind an sich bekannt (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E5, Teil 1, S. 656–657 (1985)). Bevorzugt werden Kobalt- und Nickelcarbonyl-Katalysatoren eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind Dicobaltoctacarbonyl und Nickeltriacarbonyl.

Das Molverhältnis von Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenylgruppen zu dem Metall im Katalysator liegt im allgemeinen im Bereich von 10 zu 1 bis 10 000 zu 1, bevorzugt 20 zu 1 bis 100 zu 1.

Die Hydrocarboxyalkylierung wird im allgemeinen mit einem Kohlenmonoxiddruck von 80 bis 300 bar, bevorzugt von 150 bis 250 bar, durchgeführt.

Die Hydrocarboxyalkylierung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 80 bis 220°C, bevorzugt von 150 bis 200°C, durchgeführt.

15 In einer bevorzugten Ausführung der erfindungsgemäßen Hydrocarboxyalkylierung, führt man die Umsetzung in Gegenwart von tertiären Aminen (bevorzugt Trialkyl(C₁ bis C₆)aminen oder Pyridin) durch.

Die Hydrocarboxyalkylierung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Bevorzugt verwendet man hier den Alkohol als Lösungsmittel, der als Reaktionskomponente für die Hydrocarboxyalkylierung eingesetzt wurde.

20 Der erfindungsgemäße Ester kann in an sich bekannter Weise durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert werden. Der Umsetzungsgrad kann durch die Messung der Verseifungszahl bestimmt werden.

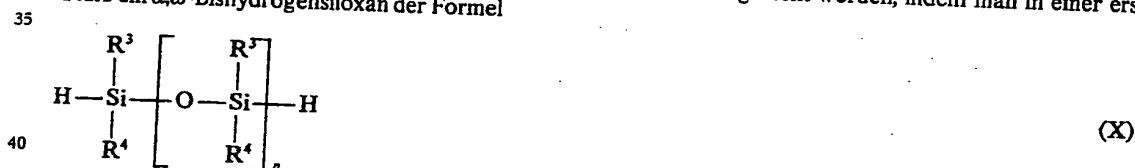
Durch Hydrolyse ist es möglich, in einer weiteren Reaktionsstufe aus den Estern (Z = COOR⁹) die entsprechenden erfindungsgemäßen Carbonsäuren (Z = COOH) herzustellen.

Die Hydrolyse kann in an sich bekannter Weise erfolgen (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E5, Teil 1, S. 223–250 (1985)).

Beispielsweise wird die Hydrolyse der Ester mit wäßriger Alkalihydroxid- oder -carbonatlösung bei 10°C bis 80°C, bevorzugt 20°C bis 60°C unter Normaldruck in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Toluol, Heptan, Cyclohexan, Hexan, Aceton, Ether, Methyläthylketon, Chloroform und Mischungen daraus.

30 Die Carbonsäuren werden nach Neutralisation der alkalischen Reaktionsmischung durch Entfernen des Lösungsmittels als hochviskose bis wachsartige Produkte isoliert. Der Umsetzungsgrad kann mit Hilfe der Säurezahl bestimmt werden.

Die Poly(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decanyl)-siloxane (II) können auch hergestellt werden, indem man in einer ersten Stufe ein α,ω-Bishydrogensiloxan der Formel



in der

45 R³, R⁴ und n die obengenannte Bedeutung haben,

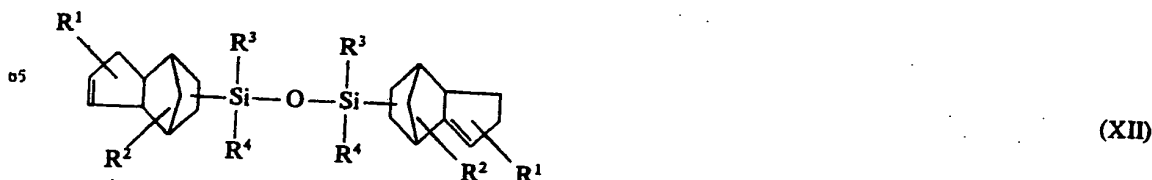
mit einem Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivat der Formel



in der

R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben,

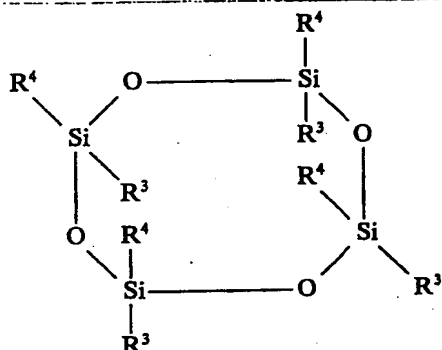
60 in Gegenwart von Edelmetall-Katalysatoren umgesetzt, oder, daß man Bis-(tricyclo-5-2-1-0^{2,6}-decenyl)-disiloxane der Formel



in der

R^1, R^2, R^3 und R^4 die obengenannte Bedeutung haben,

in Gegenwart von Säuren oder Basen mit einem Cyclosiloxan der Formel



(XIII)

in der

R^3 und R^4 die obengenannte Bedeutung haben,

equilibriert,

und dann das nach den Varianten erhaltene α, ω -Bis-(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-siloxan in einer folgenden Stufe in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 1 : 1 umsetzt

und gegebenenfalls das erhaltene Formyl-Derivat in einer weiteren Stufe zum entsprechenden Alkohol ($Z = -CH_2OH$) reduziert,

oder das erhaltene α, ω -Bis-(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-siloxan in Gegenwart eines Hydrocarboxyalkylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und einem Alkohol der Formel

R^9-OH

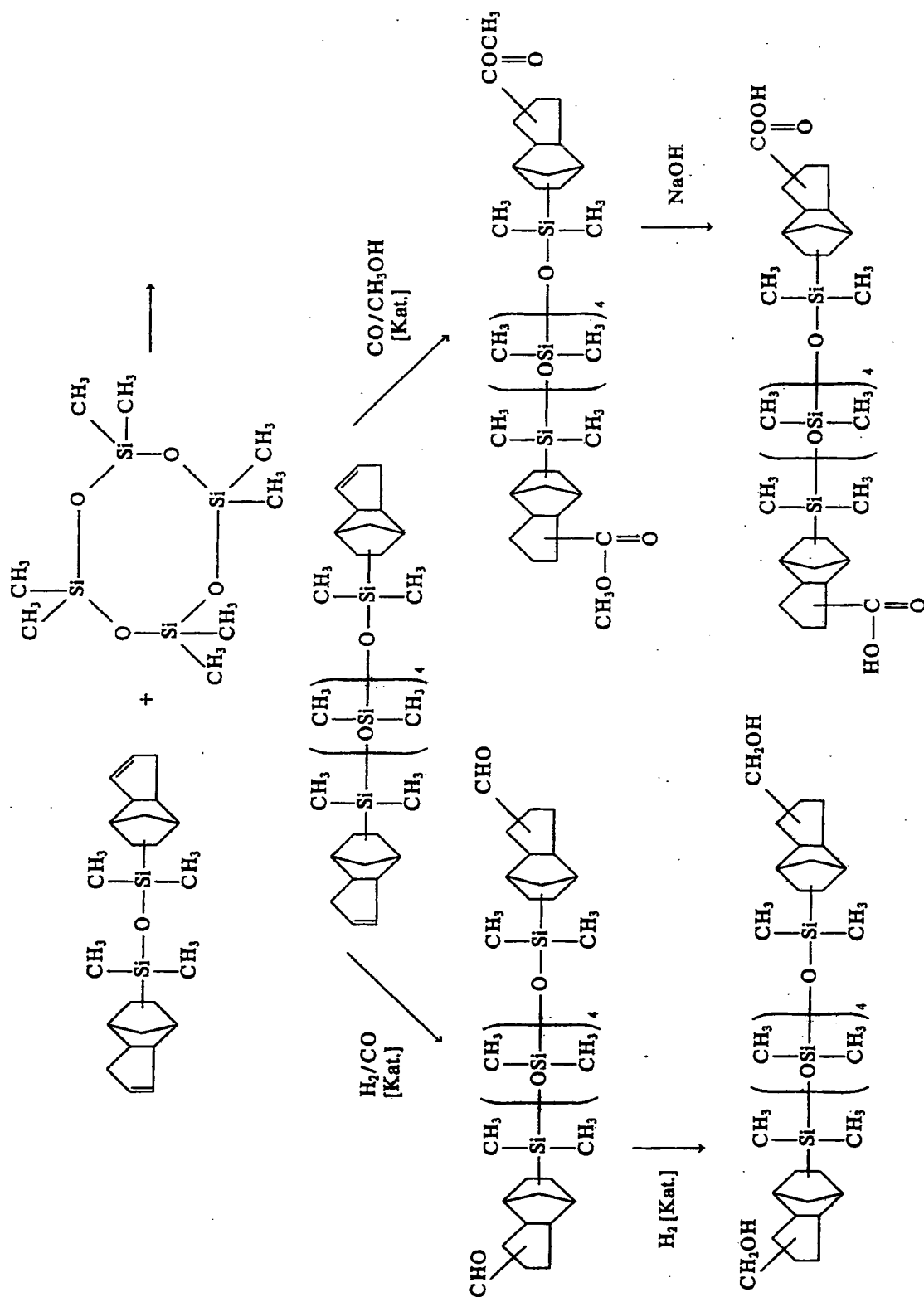
(IX)

in der

R^9 für einen Niederalkylrest steht,

zum entsprechenden Ester ($Z = -COOR^9$) umsetzt, und gegebenenfalls den Ester in einer weiteren Stufe zur entsprechenden Säure ($Z = -COOH$) hydrolysiert.

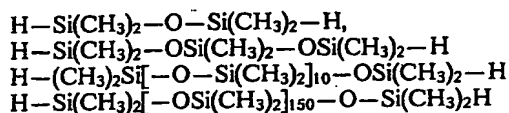
Das Verfahren kann durch das folgende Reaktionsschema erläutert werden:



Die erste Stufe dieses erfindungsgemäßen Verfahrens kann in zwei Varianten durchgeführt werden: Nach der ersten Variante setzt man α,ω -Bishydrogensiloxane mit einem Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivat (XI) um.

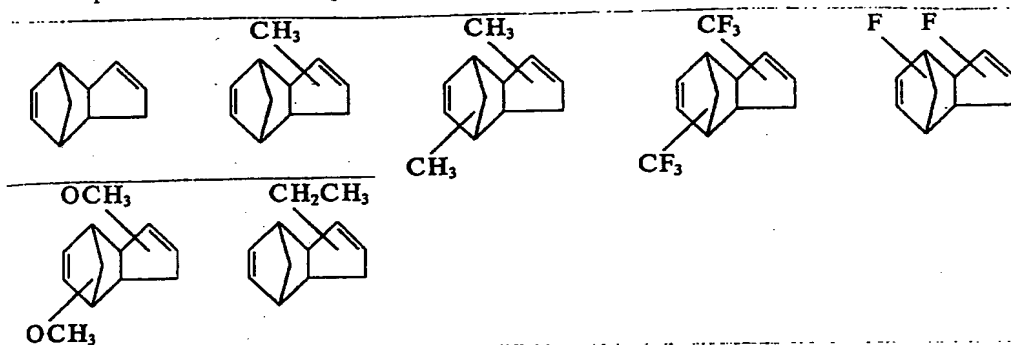
α,ω -Bishydrogensiloxane (X) sind handelsüblich und können beispielsweise durch Equilibrierung von Dihydrogentetraorganodisiloxanen mit Cyclotrisiloxanen hergestellt werden.

Beispielsweise seien die folgenden α,ω -Bishydrogensiloxane (X) genannt:



Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivate (XI) sind handelsüblich und können beispielsweise durch Diels-Alder-Reaktion der entsprechenden Cyclopentadien-Derivate hergestellt werden (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band V/1b, S. 438-447 (1972)).

Beispielsweise seien die folgenden Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivate (XI) genannt:



Die Umsetzung der α,ω -Bishydrogensiloxane (X) mit den Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivaten (XI) (Hydrosilylierung) kann in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren durchgeführt werden. Bevorzugt werden Platinverbindungen verwendet, wie beispielsweise Hexachloroplatinsäure in Isopropanol, der Lamoreaux-Katalysator (US 32 20 972) oder der Karstedt-Katalysator (US 37 75 452). Es ist auch möglich die Hydrosilylierung mit einem Platin-Träger-Katalysator, beispielsweise mit Platin auf Aktivkohle, durchzuführen.

Der Hydrosilylierungskatalysator wird im allgemeinen in einer Menge von 10^{-7} bis 10^{-3} Mol Platin, vorzugsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Mol Platin, bezogen auf ein Mol SiH-Gruppen des α,ω -Bishydrogensiloxans (X) eingesetzt.

Die Hydrosilylierung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 180°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 150°C durchgeführt.

Im allgemeinen wird die Hydrosilylierung bei Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch möglich die Umsetzung auch bei erhöhtem Druck (beispielsweise im Druckbereich von 1,5 bis 10 bar) durchzuführen.

Im allgemeinen führt man die Hydrosilylierung unter Feuchtigkeitsausschuß durch.

Es ist möglich, die Hydrosilylierung mit oder ohne Lösungsmittel durchzuführen.

Als Lösungsmittel seien solche genannt, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind. Beispielsweise seien Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Octahydronaphthalin und Ethylenglykoldimethylether genannt.

Im allgemeinen werden 1,0 bis 2,2 Mol des Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivats (XI) pro 1 Mol an SiH-Gruppen im α,ω -Bishydrogensiloxan (X) eingesetzt.

Die Umsetzung bei der Hydrosilylierung kann IR-spektroskopisch verfolgt werden. Das Reaktionsende kann man beispielsweise dadurch feststellen, daß keine Absorption der SiH-Gruppe bei etwa 2100 cm⁻¹ mehr beobachtet wird.

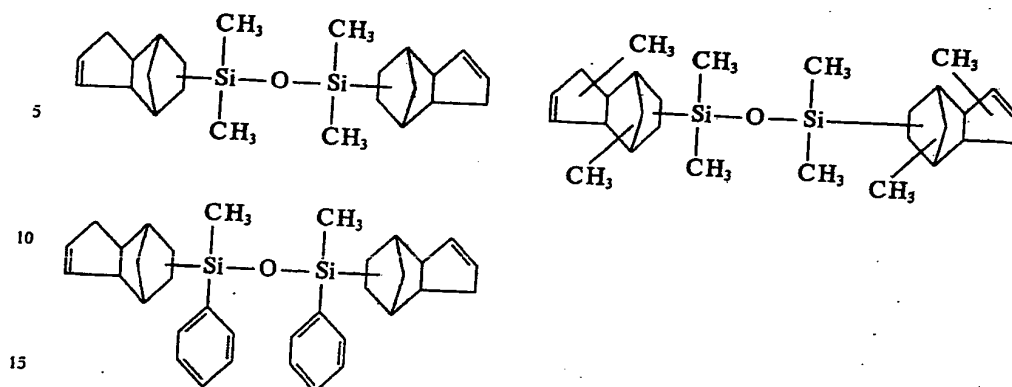
Bei der Hydrosilylierung erhält man α,ω -Bis(Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-siloxane. Vor der weiteren Umsetzung kann es zweckmäßig sein, das Reaktionsprodukt dieser Reaktionsstufe zu reinigen. Niedrigsiedende Siloxane, bevorzugt Disiloxane, mit Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl-Substituenten können durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Dabei kann es zweckmäßig sein, vor der Destillation einen Polymerisationsinhibitor in einer Menge von 100 bis 1000 ppm bezogen auf die Reaktanden hinzuzufügen. Als Polymerisationsinhibitoren seien beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol und Hydrochinonmonomethylether genannt. Den Polymerisationsinhibitor setzt man im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Reaktanden zu. α,ω -Bis(Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)Siloxane mit z. B. mehr als zwei Siloxandiylgruppen werden durch Absorbentien, wie Aktivkohle, Aluminiumoxid oder Kieselgel, Celite usw. vom Katalysator und anschließend von flüchtigen Komponenten durch Vakuumbehandlung befreit.

Unter den im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens angegebenen Bedingungen der Hydrosilylierung erfolgt die Addition der SiH-Gruppe bevorzugt in der 8- oder 9-Stellung der 3(4), 8-Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivate.

Nach der zweiten Variante setzt man Bis-(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-disiloxane (XII) mit Cyclosiloxanen (XIII) um.

Bis-(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-disiloxane (XII) sind an sich bekannt (Chem. Abst. 85, 143 184) und können beispielsweise durch Umsetzung von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decadien-Derivaten mit Dihydrogentetraorganodisiloxanen hergestellt werden.

Beispielsweise seien die folgenden Bis-(tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decenyl)-disiloxane (XII) genannt:



- Cyclo-siloxane (XIII) sind handelsüblich und können beispielsweise durch Kondensation von Diorganodihalogensilanen erhalten werden (Preparative Methods in Polymer Chemistry, Wiley (1969), S. 384).
- Beispielsweise seien die folgenden Cyclo-siloxane (XIII) genannt: Octamethylcyclotetrasiloxan, Tetramethyltetraethylcyclotetrasiloxan und Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxan.
- Die Equilibrierung wird im allgemeinen in Gegenwart einer Säure oder Base durchgeführt. Als Säuren werden bevorzugt starke Säuren mit einem p_K -Wert kleiner 2 eingesetzt. Beispielsweise seien die folgenden Säuren genannt: Schwefelsäure, Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure und Perfluorbutansulfonsäure.
- Die Säure wird im allgemeinen in einer Menge von 10^{-3} bis 5 Mol.-%, bevorzugt 10^{-2} bis 1,0 Mol.-%, der Reaktanden eingesetzt.
- Als Basen werden Alkalihydroxide, Tetraalkylammoniumhydroxide oder (Erd)alkalioxide in einer Menge von 10^{-3} bis 2 Mol.-% der Reaktanden eingesetzt.
- Die Equilibrierung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 120°C , bevorzugt von 20 bis 80°C , durchgeführt.
- Im allgemeinen wird die Equilibrierung bei Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch möglich die Equilibrierung bei einem Über- oder Unterdruck (beispielsweise im Druckbereich von 10^{-2} bis 100 bar) durchzuführen.
- Die Equilibrierung kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Lösungsmittel für diese Verfahrensstufe sind inerte Lösungsmittel, die sich unter den Reaktionsbedingungen nicht verändern. Beispielsweise seien Chloroform, Toluol, Chlorbenzol und Hexan genannt.
- Der Reaktionsverlauf kann durch Messung der Viskosität verfolgt werden. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn keine Änderung der Viskosität mehr beobachtet wird.
- Die Anzahl n der Siloxandiylgruppen im Polysiloxan kann durch das eingesetzte Molverhältnis der Cyclo-siloxane der Formel, bezogen auf das Bis(Tricyclo[5.2.1.0^{2,5}]decenyl)disiloxan, festgelegt werden.
- Nach beendeter Umsetzung wird der Equilibrierungskatalysator neutralisiert und/oder extrahiert; flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches können im Vakuum bis etwa 200°C abdestilliert werden.
- Das nach beiden Varianten erhaltene α,ω -Bis-tricyclo-[5.2.1.0^{2,5}]decenyl-siloxan kann im allgemeinen nach den obengenannten Reinigungsverfahren in den weiteren Reaktionsstufen eingesetzt werden.
- Die Hydroformylierung zu Formyl-Derivaten und deren Hydrierung zu den entsprechenden Hydroxymethylsäuren sowie die Hydrocarboxyalkylierung zu Estern und deren Hydrolyse zu den entsprechenden Carbonsäuren wird in der beschriebenen Weise durchgeführt.
- Die nach den obengenannten Methoden erhaltene α,ω -Bis(hydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,5}]decenyl)-siloxane (II) werden, wie oben beschrieben, unter Verwendung von Derivaten der Kohlensäure III oder Phosgen zu Polycarbonaten, unter Verwendung von Dicarbonsäuren IV zu Polyestern oder unter Verwendung von Diisocyanaten (V) zu Polyurethanen umgesetzt.
- Die nach den obengenannten Methoden erhaltenen α,ω -Bis(carboxy-tricyclo[5.2.1.0^{2,5}]decenyl)-siloxane (II) werden, wie oben beschrieben, unter Verwendung von Dihydroxyverbindungen, kurz Diole genannt, zu Polyestern umgesetzt werden.
- Derivate der Kohlensäure (III) sind handelsüblich und können beispielsweise durch Umsetzung von Phosgen mit einem Alkohol hergestellt werden.
- Beispielsweise seien die folgenden Kohlensäurederivate genannt: Diethylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diphenylcarbonat.
- Dicarbonsäurederivate (IV) sind handelsüblich.
- Beispielsweise seien die folgenden Dicarbonsäurederivate genannt: Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, Terephthalsäure, Terephthalsäuredichlorid, Cyclohexandicarbonsäure, Polyester mit Carboxyl-Endgruppen wie Polyester aus Polykondensationen von Diolen (wie Butandiol-1,4, Ethylenglykol, Bisphenol A usw.) mit einem Überschuss der obengenannten Dicarbonsäuren.
- Diisocyanate (V) sind handelsüblich.
- Beispielsweise seien die folgenden Diisocyanate genannt: Hexamethylen-diisocyanat, Trimethylhexamethylen-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1-Isocyanato-4-methyl-4-isocyanatocyclohexan, Bis-isocyanatomethyl-tricyclo-[5.2.1.0^{2,5}]decan, die obengenannten Polyurethanprepolymere mit Isocyanat-Endgruppen.

Dirole (VI) sind handelsüblich oder können beispielsweise durch Reduktion der entsprechenden Dicarbonsäuren hergestellt werden.

Beispielsweise seien die folgenden Dirole genannt: Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, 2,2-Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propan, Triethylenglykol, die obengenannten Polyester- oder Polyurethan-Prepolymere mit Hydroxyl-Endgruppen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate wird im allgemeinen in Analogie zu an sich bekannten Herstellungsverfahren mit anderen Diolen (Houben—Weyl, Bd. XIV/2, S. 48 ff. (1963)) durchgeführt.

Im allgemeinen werden die Polycarbonate dadurch hergestellt, daß man Bis(hydroxymethyl-(tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanyl)-siloxane mit einem Kohlensäurederivat in Gegenwart von basischen Katalysatoren, bevorzugt Natriumphenolat, ohne Lösungsmittel im Vakuum erhitzt, wobei das gebildete Phenol aus der Mischung abdestilliert wird. Die Reaktion wird vorzugsweise im Temperaturbereich von 100 bis 280°C durchgeführt, wobei das Molverhältnis der Reaktanden so gewählt wird, daß 2 Mol Hydroxylgruppen mit 1 Mol des Dialkyl- oder Diphenylcarbonats umgesetzt werden.

Es ist aber auch möglich, Polycarbonate durch Phosgenierung aus den erfindungsgemäßen Bis(hydroxymethyl-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanyl)-siloxanen (II) im wasserfreien Medium herzustellen. Die Reaktion wird in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, z. B. Pyridin, Chloroform, Toluol, Xylol, o-Dichlorbenzol im Temperaturbereich von -30 bis +50°C unter Normaldruck oder Überdruck durchgeführt. Das Phosgen wird hierbei in die Lösung der Hydroxymethylverbindung eingeleitet oder in einem Lösungsmittel gelöst zugetropft.

Das erhaltene Polycarbonat wird aus dem Reaktionsgemisch nach Extraktion mit Wasser und Behandlung mit einem Trockenmittel wie Natriumsulfat, Calciumchlorid und dergleichen, durch Ausfällen in Methanol oder durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Das Molverhältnis von (II) zu Phosgen beträgt 0,9 : 1 bis 1,1 : 1.

Die erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polyester werden in Analogie zu bekannten Verfahren durchgeführt (Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/2, 12—21 (1963)).

Zur Herstellung der Polyester setzt man entweder ein α,ω -Dicarboxy-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanylpolysiloxan (II) ($Z = \text{COOH}$) mit einer Dihydroxyverbindung (VI) um oder man setzt α,ω -Bishydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanylsiloxan (II) ($Z = \text{CH}_2\text{OH}$) mit einem Dicarbonsäure-Derivat IV um. Dicarbonsäurederivate (IV) sind: Dicarbonsäuren, Dicarbonsäuredihalogenide und Dicarbonsäuredialkylester.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Polyester erfolgt dadurch, daß man Dihydroxyverbindung II und Dicarbonsäure IV im Molverhältnis 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise von 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 in einem inerten Lösungsmittel oder in der Schmelze in Gegenwart von 0,1 bis 5% eines sauren Katalysators umsetzt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, Chlorbenzol. Die Polykondensation wird in Lösungsmitteln unter Entfernung des freigesetzten Wassers durch azeotrope Destillation im Temperaturbereich von 80 bis 130°C bei Normaldruck durchgeführt, vorzugsweise beim Siedepunkt des azeotropen Gemisches aus Wasser und Lösungsmittel. Die Schmelzpolykondensation wird im Temperaturbereich von 100 bis 250°C bei Normaldruck oder im Vakuum von 0,1 bis 100 mbar durchgeführt.

Die Polyester werden bei der Lösungspolykondensation durch Ausfällen in Hexan; Ethanol oder Methanol oder durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Saure Katalysatoren für die Polykondensation sind beispielsweise Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Kationenaustauscher in der H⁺-Form usw.

Die Polykondensation kann auch unter Verwendung von Dicarbonsäuredichloriden oder Dicarbonsäuredialkylestern durchgeführt werden.

Im Falle der Dicarbonsäuredichloride wird die Dihydroxy-Verbindung (II) in einem inerten Lösungsmittel gelöst und nach Zugabe eines tertiärenamins bei -10 bis +80°C mit dem Dicarbonsäuredichlorid zugesetzt, wobei Amin, Dicarbonsäuredichlorid und Dihydroxyverbindung der Erzielung eines hohen Molekulargewichtes im Verhältnis von 0,5 : 2 : 1 bis 0,5 : 0,5 : 1, vorzugsweise von 0,5 : 0,9 : 1 bis 0,5 : 1,1 : 1 eingesetzt werden. Inerte Lösungsmittel sind beispielsweise Aceton, Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Tetrahydrofuran, Acetonitril. Als tertiäre Amine eignen sich z. B. Pyridin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Dicyclohexylmethylamin.

Bei Verwendung von Dicarbonsäuredialkylestern wird die Polykondensation mit den Dihydroxyverbindungen (II) in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren durchgeführt, wobei der dem Dialkylester zugrundeliegende Alkohol kontinuierlich abdestilliert wird. Die Umsetzung wird im Temperaturbereich von 60 bis 130°C bei Normaldruck durchgeführt, wobei Dicarbonsäuredialkylester und Dihydroxyverbindung (II) im Molverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise im Bereich 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 eingesetzt werden. Als Umesterungskatalysatoren seien beispielsweise (Erd)Alkalihydroxide und -oxide, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Tetraethoxytitan, Tetraisopropoxy-titan genannt.

Für den Fall, daß man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester von einem α,ω -Bis-(carboxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanyl)siloxan (II) ($Z = \text{COOH}$) ausgeht, wird dieses mit einer Dihydroxyverbindung VI zum Polyester umgesetzt. Die Bedingungen entsprechen dabei den oben genannten Bedingungen zur Herstellung des Polyesters aus dem entsprechenden α,ω -Bis(hydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanyl)-siloxan (II) und einer Dicarbonsäure (IV).

Die Herstellung der Polyurethane wird in Analogie zu bekannten Verfahren durchgeführt (Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie Bd. XIV/2, S. 57 ff. (1963)).

Die erfindungsgemäßen Polyurethane werden durch Umsetzung der α,ω -Dihydroxymethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanylsiloxane (II) mit Diisocyanaten (V) hergestellt. Das Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß man 0,5 Mol bis 2 Mol des α,ω -Dihydroxymethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decanylsiloxans (II) mit 1 Mol des Diisocyanats, vorzugsweise jedoch im Molverhältnis (II): Diisocyanat von 0,9 : 1 bis 1,1 : 1, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von 0,01 bis 2,5 Gew.-% eines Katalysators durchführt. Die Polyaddition wird im Temperaturbereich von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 40 bis 100°C bei Normaldruck durchgeführt. Inerte Lösungsmittel sind beispielsweise solche, die keine aciden Wasserstoffatome enthalten, z. B. Chloroform, Toluol,

Aceton, Dichlormethan, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan usw. Katalysatoren sind beispielsweise tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin, Dicyclohexylmethylamin, p-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclo[2.2.2]octan oder Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimethoxid, Zinnoctoat (Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 19, S. 306, (1981)).

Die erfindungsgemäßen α,ω -Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanyl-siloxane beziehungsweise α,ω -Bis(carboxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanyl)siloxane können beispielsweise auch in Kombination mit anderen bekannten Dicarbonsäuren/Diolen (z. B. den obengenannten) zur Herstellung von Polycarbonaten, Polyestern und Polyurethanen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können beispielsweise auch mit anderen Kunststoffen wie Polycarbonaten, Polyurethanen, Polyestern, Polyolefinen usw. gemischt werden. Dadurch wird eine Verbesserung der Elastizität sowie der thermischen und chemischen Beständigkeit der genannten Kunststoffe erreicht.

Beispiele

Beispiel 1 (Ausgangsverbindungen)

1,3-Bis(tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-8(9)-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

Syntheseweg A

Einer Lösung von 924 g destilliertem Dicyclopentadien in 2 l Chlorbenzol werden 10⁻⁴ Mol Platin, in Form des Lamoreaux-Katalysators gemäß US 32 20 972 zugesetzt. In die auf 80°C erwärmte Reaktionslösung werden unter intensivem Rühren 469 g 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan langsam eingetropft, wobei die Temperatur der Mischung 100°C nicht überschreiten sollte. Nach beendeter Zugabe wird die Abnahme der SiH-Bande IR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion (ca. 24 h bei 100 bis 120°C) wird die Mischung abgekühlt und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Hochvakuum nach Zugabe von 500 ppm Hydrochinonmonomethylether im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Neben einem geringen Vorlauf von nicht umgesetzten Dicyclopentadien und einer Zwischenfraktion, die als Hauptkomponente das Monoaddukt des Disiloxans enthält, werden 1091 g des Bisaddukts erhalten. Das Produkt ist eine farblose, niedrigviskose Flüssigkeit und stellt ein Gemisch der endo- und exo-Isomeren dar.

Ausbeute: 78%
Siedepunkt (0,07 mm Hg): 155–160°C

Syntheseweg B

- 1.) 68,9 g Dicyclopentadien und 5.10⁻⁵ Mol Platin in Form des Lamoreaux-Katalysator werden in 780 ml Chlorbenzol gelöst und auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 59,5 g Chlordimethylsilan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 24 Stunden bei 120°C gerührt und anschließend destilliert. Es werden 38 g 8(9)-(Chlordimethylsilyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en erhalten.
Siedepunkt (0,12 mm Hg): 80–85°C
- 2.) 8,9 g 8(9)-(Chlordimethylsilyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en werden in 50 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur werden 1,2 g Methanol und 3,7 g Triethylamin gleichzeitig zugetropft. Man rührt 1 Stunde bei 40°C nach und fraktioniert nach Entfernen des Lösungsmittel und Abtrennen des Triethylaminhydrochlorids den Rückstand im Vakuum.
Ausbeute: 8,5 g 8(9)-(Methoxydimethylsilyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en
Siedepunkt: (0,12 mm Hg): 88–91°C

3.) Hydrolyse

- 10 mmol 8(9)-(Methoxydimethylsilyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en bzw. 10 mmol 8(9)-(Chlordimethylsilyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en werden in 50 ml Ether gelöst und in 100 ml 0,01 n-Salzsäure oder in 100 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung eingetropft. Man läßt bei Raumtemperatur 2 Stunden nachrühren und trennt die organische Phase ab. Die Disiloxan-Lösung wird neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt ist aufgrund der analytischen Daten identisch mit dem nach Syntheseweg A erhaltenen 1,3-Bis(tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-8(9)-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan.

Beispiel 2

1,3-Bis(hydroxymethyl)tricyclo(5.2.1.0^{2,6})decan-8(9)-yl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan

244 g des Disiloxans aus Beispiel 1 werden in 700 ml Toluol gelöst. Es wird 1 g eines Hydroformylierungskatalysators (5% Rh auf Aluminiumoxid) zugegeben. Die Suspension wird in einen Rührautoklaven gegeben und bei 140°C und 180–200 bar mit einem (1 : 1)-H₂/CO-Gemisch zur Reaktion gebracht. Nach 2,5 Stunden ist die Umsetzung beendet. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat gegebenenfalls mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt keine olefinischen Protonen. Das Produkt enthält nach gaschromatographischer Analyse den Dialdehyd mit einem Anteil > 98%.

Zur Reduktion werden 200 g des Rohproduktes in 500 ml Ethanol gelöst und mit 2 ml Triethylamin versetzt.

Dann werden 10 g Raney-Nickel und anschließend 0,5 ml einer 0,1%igen Lösung von Hexachloroplatinsäure in Isopropanol zugegeben. In einem Rührautoklaven wird bei 120°C und 100 bar Wasserstoffdruck 3 Stunden hydriert. Die Hydrierung wird IR-spektroskopisch kontrolliert. Gegebenenfalls wird nachhydriert, bis die Carbonylbande im IR-Spektrum nicht mehr vorhanden ist.

Das Produkt wird nach Filtration über Aktivkohle und Entfernen des Lösungsmittels als zähflüssiger, farbloser Rückstand mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Das Diol ist gut löslich in Toluol und polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, Aceton, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Essigsäureethylester.

Molmasse (osmometrich):

gef. 475

ber. 462

Hydroxylzahl: 239 mg KOH/g

Elementaranalyse

ber. C 67,53% H 9,96%

gef. C 67,8 % H 10,0%

IR (Film auf KBr):

3600–3200 cm⁻¹ V(O–H)

1000–1100 cm⁻¹ V(C–O) und V(Si–O–Si)

1250 cm⁻¹ V(Si–CH₃)

Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen

Beispiel 3

Polycarbonat

20 g Diol aus Beispiel 2 werden mit 9,26 g Diphenylcarbonat und 0,0068 g Natriumphenolat 3 Stunden bei 140°C verrührt, anschließend wird innerhalb von 5 Stunden die Temperatur auf 175°C gesteigert und der Druck schrittweise auf 0,1 Torr reduziert; dabei werden 7,92 g Phenol abdestilliert. Man erhält 21,3 g Polycarbonat [η] (gemessen in Tetrahydrofuran bei 25°C) = 0,335 dl/g.

Beispiel 4

Polyester

20 g Diol aus Beispiel 2 sowie 6,32 g Adipinsäure und 0,13 g Toluolsulfonsäure werden zusammen mit 300 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Entstehendes Wasser wird aus dem Toluolkondensat mit Hilfe eines Trockenmittels (Baylith TE 144) entfernt. Nach 24 h wird die Reaktion beendet und der gebildete Polyester mit Methanol gefällt.

Beispiel 5

Polyurethan

23,1 g Diol aus Beispiel 2 und 0,1 g Dibutylzinndilaurat werden in 100 ml Toluol gelöst. Man gibt 12,3 g Bis(sio-cyanatomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan zu und erwärmt auf 80°C. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes auf 95°C erhöht. Nach 5 Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält 28,7 g farbloses Polyurethan (umgefällt aus CHCl₃/Hexan) [η] = 0,30 dl/g (25°C in Chloroform).

Das Produkt ist bei 25°C unlöslich in Methanol, H₂O, Ethanol, Petrolether, Aceton und ist löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das Produkt besitzt keine freien Isocyanatgruppen, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

- Leerseite -